

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-230123
(P2000-230123A)

(43)公開日 平成12年8月22日(2000.8.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	
9/06		9/06	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
69/00		69/00	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 11 頁)			

(21)出願番号	特願平11-31467	(71)出願人	591061769 東北ムネカタ株式会社 福島県福島市蓬萊町1丁目11番1号
(22)出願日	平成11年2月9日(1999.2.9)	(72)発明者	菅野 真紀 福島県福島市蓬萊町一丁目11番1号 東北 ムネカタ株式会社内
		(72)発明者	日下石 進 福島県福島市蓬萊町一丁目11番1号 東北 ムネカタ株式会社内
		(74)代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉 (外1名) Fターム(参考) 4J002 CF061 CF071 CG001 DE146 DJ016 DK006 FB086 FB096 FB266

(54)【発明の名称】 樹脂添加剤

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂添加剤。

【解決手段】 シリカなどの無機粒子の表面を、カテキンで処理し、次に糖類で表面処理した後、更にカップリング剤で表面処理して得られる樹脂添加剤。該樹脂添加剤は熱可塑性樹脂の加熱、熔融時の分子量低下を抑制すると同時にI Z O D衝撃強度の低下も抑制する効果を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機粒子の表面をカテキンで処理し、次に糖類で表面処理した後、更にカップリング剤で表面処理したことを特徴とする樹脂添加剤。

【請求項2】 カテキンで表面処理された無機粒子を該無機粒子の0.4～4.2wt%に該当する糖で表面処理し、更にこの粒子をカテキンで表面処理された無機粒子の0.4～4.2wt%に該当するカップリング剤を用いて表面処理した請求項1記載の樹脂添加剤。

【請求項3】 糖類が、糖及び多糖類であり、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の樹脂添加剤。

【請求項4】 カップリング剤がシラン系カップリング剤であることを特徴とする請求項1記載の樹脂添加剤。

【請求項5】 無機粒子がシリカ、アルミナ、またはこれらの塩、またはガラスであることを特徴とする請求項1記載の樹脂添加剤。

【請求項6】 添加する樹脂が熱可塑性カーボネート系樹脂、またはこのカーボネート系樹脂を含んだ熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂添加剤。

【請求項7】 添加する樹脂が熱可塑性ポリエステル系樹脂、またはこの樹脂を含んだ熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリカーボネート樹脂(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)あるいは、これらどうしのブレンド、あるいはこれらの1つ、または複数の樹脂に他の樹脂がブレンドされたような熱可塑性樹脂が各種成形工程において加熱溶融されるときに熱分解を起こし、機械的性質が低下する。この時の熱分解を防ぎ、かつ衝撃強度を大きく低下させない樹脂添加剤に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】樹脂材料、特にPC、PBT、PETの各樹脂は熱溶融における熱分解による分子量の低下が激しく、このため各成形工程で加えられる熱や、混練時のせん断応力によって分子量が著しく低下していた。従って、製品のリサイクルはもちろんのこと、成形時に発生するスプール、ランナーのリサイクルは困難であった。また、本発明者らの研究によれば、カテキンによって表面処理された無機粒子を前述のような樹脂に添加することによって加熱、溶融時の樹脂の分子量低下を抑制することはできたが、IZOT衝撃強度は低下するという課題があった。本発明は無機粒子の表面をカテキン溶液に接触せしめて処理しかつその上から糖類で表面処理し、更にカップリング剤で処理して多層の表面処理を行うことによって、カテキンによる樹脂の熱

安定化と糖類による、衝撃応力の緩和を図り、次にカップリング剤によって無機粒子とマトリックス樹脂との結合を強固にして樹脂の劣化防止とIZOT衝撃強度低下防止を同時に果たす樹脂添加剤を提供することを目的とする。

【0003】本発明者らは、無機粒子をカテキンによって表面処理し、これを更に糖類で表面処理後カップリング剤で更に表面処理することによって得られた樹脂添加剤を熱可塑性樹脂に添加することにより該樹脂の加熱、溶融時の分子量低下を抑制し、かつIZOT衝撃強度の低下を防止できることを見出し本発明を完成した。

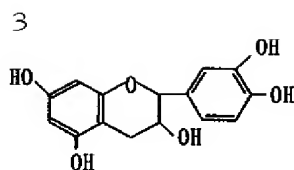
【0004】本発明で用いられる無機粒子は特に限定されず、本発明の目的に有効に使用し得るものであればいかなる無機粒子でもよく、具体的に例示すればシリカ、無水シリカ、シリカゲルあるいはタルク、クレー、マイカ、ケイ酸アルミニウム、カオリナイトなどのシリカ塩、のほかアルミナやアルミン酸塩などのその塩などが挙げられる。なお無機材料としてガラス状態にある無機物質すなわちガラスも本発明で使用することができ、酸化ガラス特にケイ酸塩ガラス、ガラス繊維の粉末、ガラスビーズ、ガラスバルーン、フライアッシュなど各種のものが使用できる。またカーボンやカーボン繊維の粉末なども無機粒子として使用することができる。これらのうちシリカ粉末などは天然にも産出することから経済性に優れ特に好ましく使用される。また使用される無機粒子の粒径や形状などは特に限定されず、その種類、使用目的に応じて適宜選択して使用される。

【0005】次に本発明で用いられるカテキンは3-オキシフラバンのポリオキシ誘導体であって多価フェノール化合物であり、広く自然界の植物に含まれる。カテキンは様々な分子構造の異種型があるといわれているが、いずれも天然化合物であるため構造の異なるカテキンが多数存在する。本発明で用いられるカテキンは特に限定はなく、本発明の目的に有効に使用し得るカテキンであればいかなるものであっても構わない。またカテキンは渋とも呼ばれている。現在、カテキンは、医薬用としては抗ガン剤、工業用としてはナイロンの色止め、媒染剤として用いられている。カテキンは水や低級アルコールにきわめて良く溶けるため、高濃度の溶液として用いることができる。

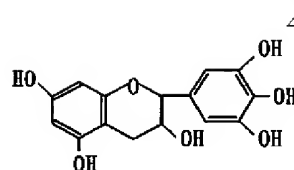
【0006】代表的なカテキンを4種ほどを下式の(a)～(d)にそれぞれ示した。更に、このようにカテキンは広く自然界の植物に含まれる化合物であるため、部分的に化学構造が異なることは容易に類推される。本発明では、こうした多価フェノールとしてのカテキンを区別しないで、同意語として用いることができる。

【0007】

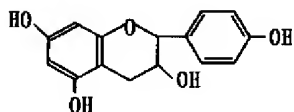
【化1】



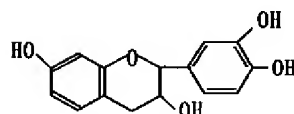
(a) カテキン
(Catechin)



(b) エビーガロカテキン
(epi-Gallocatechin)



(c) エビーアチェカテキン
(epi-Atzocatechin)



(d) ウェブラコカテキン
(Quebrachocatechin)

無機粒子のカテキンによる処理は、カテキンの溶液に無機粒子を加えて攪拌することによりカテキンを吸着させた後、処理された無機粒子を分別、乾燥することにより行なわれる。この場合カテキンの使用量は、処理される無機粒子に対して0.5～6.0重量% (wt%)のカテキンを含む溶液で処理することが望ましい。カテキンの量が0.5wt%より少ないと樹脂の熱安定効果がなく、また6.0wt%より多くても効果は変わらず、それ以上の使用は無意味である。カテキンによる処理で用いられる溶媒としては、水、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、アセトン、アセトニトリル、各種ケトン類、エステル類などが用いられるが、好ましくは、水、低級アルコールが用いられる。本発明で用いられるカテキン溶液の濃度としては、無機粒子表面に吸着させる際の温度におけるカテキンの飽和濃度以下で有れば、特に限定は無く、いかなる濃度のものでも使用できる。また、無機粒子にカテキンを吸着させる際の温度は特に限定されないが、通常室温で実施される。またカテキンは2種類以上を使用することもできる。

【0008】カテキン処理された無機粒子（粒子1と略称する）は更に次の糖類による表面処理を受ける。

【0009】本発明で用いられる糖類は単糖類、少糖類及び多糖類を含みいろいろのものが使用し得る。特にブドウ糖、果糖、麦芽糖、砂糖などが好都合であるが、アントシアンやアントシアニン、サボニンなどの多糖類及びこれらの誘導体であってももちろん構わない。糖類はカップリング剤と同様の働きをなすため、カップリング剤と同量を用いればよく、その使用範囲はカテキン処理された無機粒子に対し、0.4～4.2wt%が好ましい。糖類の量が少なすぎると効果が無く、多すぎると可塑剤的な働きをすることによって樹脂の機械的強度が低下する。

【0010】粒子1の糖類による処理は、例えば水など*

の溶媒に処理すべき粒子1の0.4～4.2wt%に相当する糖類を溶解し、これに該処理すべき粒子1を加えて十分に攪拌して糖類を吸着させ、次いで処理された粒子1を分別、乾燥して糖類処理された粒子1（粒子2と略称する）を得る方法で実施されるが、この場合溶媒に対する糖類及び粒子1の添加順序はどちらが先であってもよい。また糖類による処理条件は特に限定はなく、処理温度、処理時間及び用いられる溶媒の種類や量などは、使用される無機粒子や糖類の種類、量などによって適宜選択して実施される。なお使用する糖類は2種類以上を用いることもできる。また糖類による処理方法はこれに限定されずどのような方法でも差支えない。ここで得られた粒子2は更に次のカップリング剤による表面処理を受ける。

【0011】カップリング剤は、本発明ではシラン系カップリング剤が好ましく用いられその中でも末端基がエポキシ基、ビニル基、アミノ基などのものが好ましく使用される。これらのシラン系カップリング剤としては具体的には、例えばビニルトリエトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランおよびトリフロロプロピルメチルジメトキシシランなどを挙げることができるが、特に好ましいシラン系カップリング剤としてはγ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、トリフロロプロピルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。カップリング剤は、カテキン処理された無機粒子の重量に対し、0.4～4.2wt%で用いられ、更に好ましくは0.8～2.5wt%で用いる。カップリング剤による表面処理量が少ないと効果が無く、多すぎるとカップリング剤が可塑剤的役割を樹脂中で果し、樹脂の機械的特性を低下させるので好ましくない。

【0012】粒子2のカップリング剤による処理は、い

ろいろの方法で実施することができるが、例えば、水またはトルエン、キシレンなどの有機溶媒中にカップリング剤で処理される粒子2の製造に用いられた粒子1の0.4〜4.2wt%に相当するカップリング剤を添加した後、これにカップリング剤処理される粒子2を加えて十分に攪拌混合してカップリング剤を吸着させ、次いで処理された粒子2を分別、乾燥してカップリング剤処理された粒子2（本発明の樹脂添加剤）を得るという方法で実施される。この場合、溶媒に対するカップリング剤及び粒子2の添加の順序はどちらが先であってもよい。またカップリング剤による処理条件については特に限定はなく、処理温度、処理時間、用いる溶媒の種類や量などについては、使用される無機粒子の種類や、カップリング剤の種類及びこれらの使用量などに応じて適宜選択して実施される。またカップリング剤は2種以上を併用することができる。なおカップリング剤による処理方法としては、この他に粒子2にカップリング剤またはカップリング剤の溶液を直接スプレーする方法があり、この場合には、スプレー後スプレー処理された粒子2を密閉容器中で室温乃至約40℃の温度で、数日〜約1ヶ月くらい放置すると一層効果的である。また粒子2とカップリング剤及び樹脂を同時に熔融混練する方法なども使用できるが、本発明ではこれらの方法に限定されることはなく、いかなる方法を使用してもよい。また本発明の樹脂添加剤を製造する場合の無機粒子の処理順序は、通常最初にカテキン処理を行ない、次いで糖類による処理を行ない、最後にカップリング剤による処理が行なわれるが、この処理順序はこれに限定されず、どのような順序で処理しても差支えない。

【0013】本発明の樹脂添加剤が添加される対象となる樹脂は特に限定されないがポリカーボネート樹脂、あるいは熱可塑性ポリエステル、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが好都合である。更にこれらどうしのブレンド、及びこれらの1つ、または複数の組み合わせと他の樹脂とのブレンド樹脂例えばPC/ABS、PBT/ABS、PC/PBT、PC/PETおよびPC/ポリスチレンなどのブレンド樹脂が好ましく用いられる。

【0014】なお、本発明の樹脂添加剤は、一般に樹脂に対して0.5〜3.5wt%添加して使用される。

【0015】カテキンによって表面処理された無機粒子は表面にカテキンの分子が強固に付着している。一方、樹脂が熱分解する場合ラジカル分子を発生させるが、このラジカル分子を安定分子に変化させれば樹脂の分解を抑制できる。カテキンは多くの水酸基を持ち、この水酸基が樹脂の分解によって発生するラジカルを補足する。しかし無機粒子の表面に強固に付着したカテキンの外側にも水酸基が数多く並んでいると考えられ、その結果、カテキンで表面処理された無機粒子はマトリックス樹脂と濡れ性があまりないと考えられる。そのため、樹脂と

無機粒子が強固に結合しないことになる。従ってIZOT衝撃強度はもとの樹脂本来の値よりも大きく低下することになる。これをカテキンと糖類によって表面処理された無機粒子をカップリング剤によってマトリックス樹脂と強固に接着することにより、樹脂の安定化とIZOT衝撃強度の低下を抑制するという2つのことが可能になると思われる。一方、糖類がカテキンと、カップリング剤層の間にあることにより、樹脂に加わる応力を分散する、いわゆるクッションの役割を果たすことにより、大きなIZOT衝撃強度を得ることができる。しかし本発明はかかる理由によって制約されるものではない。

【0016】このようにして得られたカテキン処理された無機粒子は熱可塑性樹脂の加熱、熔融時の分子量低下を抑制し、更にその上より糖類、更にカップリング剤によって処理された無機粒子は、前述のように樹脂の分子量低下を抑制するだけでなく、IZOT衝撃強度の低下も抑制し得る樹脂添加剤となる。

【0017】

【実施例】以下さらに実施例及び比較例により本発明を詳しく説明する。

【0018】実施例1

300mlビーカーに純水200ml取り、これにカテキン（富士化学工業（株）製局方カテキン）を3g溶解した。これにシリカ粉末（Unimin Speciality Minerals Inc. 製IMSIL A-25；平均粒径3.2μm）を100g投入した。カテキンの量は、この場合、表面処理シリカ粒子に対して3wt%に当たる。これをガラス棒で10分間攪拌した。さらにブッフナーロートを用いて吸引ろ過し、乾燥機（大和科学（株）製D-30型）にて60℃ 24Hr乾燥しこれを便宜上KN3と呼ぶ。純水200mlに2gのブドウ糖（和光純薬工業（株）製 試薬特級）を溶解し、KN3を加え、ガラス棒で10分攪拌し、ブッフナーロートでろ過し、同様に60℃ 24Hr乾燥した。これをKNA3と呼ぶ。次に全く同様にしてさらにキシレン200mlに2gのシランカップリング剤（信越化学工業（株）製KBM503）を加え、軽く溶解したものの中にKNA3を加えた。ガラス棒で10分攪拌後同様にブッフナーロートでろ過し、同様に乾燥機にて60℃ 1Hr乾燥しキシレンのにおいがなくなることを確認した。これをPC樹脂（帝人化成（株）製バンライトL-1250、Mn；24700、Mw；60800、Mw/Mn；2.46、IZOT衝撃強度；66kgf/cm/cm）10kgに加え紙袋の中で混合したところ、多少袋の底の方で粉とペレットが別れたところがあったが、概ねペレットをまぶすような状態で混合することができた。この樹脂を射出成形機（東芝機械IS-170型）のホッパーに全量投入し、ノズル温度280℃、射出圧995kgf/cm²、保圧595kgf/cm²、射出時間、1.61sec、保圧時間21.4secで各種試験片が共取り可能な金

型を用いて成形して各種試験片を製造した。IZOT衝撃試験片はJIS K 7110、引張り強度試験片はJIS K 7113、曲げ強度試験片はJIS K 7203に準拠しており、更に2.5mm×127mm×254mmの平板が同時に成形できる金型を用いて成形した。この時の成形品を図1に示した。

【0019】同成形条件でPC材料の100%のリサイクルを試み、成形した試験片を総て粉砕機(日水化工(株)FNSK-15D 1.5kW)を用いて粉砕した。粉砕された樹脂は再度、除湿乾燥機((株)カワタ製DR-30Z型)、及び温調機((株)加藤理器製作所製DN2-20-3型)を用いて110℃、4Hr乾燥し、同条件で射出成形を4回繰り返した。IZOT衝撃試験片を東洋精機製作所(株)製JISLD型IZOT試験機を用いVノッチは同社製B3515型にてVノッチを入れた。このようにして衝撃強度を求めたところ50kgfcm/cmであった。更に、この試験片の一部を採取し、これを共栓付き三角フラスコにテトラヒドロフラン(THF)溶媒と共に入れ、この複合系を0.05wt%の濃度となる様に調整後、室内に一昼夜放置して複合系を溶解した。これを、マイクロフィルター(倉敷紡績(株)製、GLクロマトディスク13N、非水系)を用いてシリカ粒子を汙過・除去し、PC分子量測定試料とした。平均分子量の測定は、あらかじめ標準ポリスチレン(PRESSURE CHEMICAL Co.製Standard PS, Mw/Mn=1.06)をTHF溶媒に試料と同濃度で溶解し、分子量とカラム排出時間の検量線から相対的に換算して求めた。結果を表1に記載した。

【0020】比較例1

なにも入れないPCを用いて射出成形した以外は実施例1と同条件でIZOT衝撃強度を測定した。結果を表1に併せて記載した。

【0021】比較例2

実施例1で、カテキン処理を行っただけのものに替えた以外は、実施例1と全く同様にしてIZOT衝撃強度及

び分子量を測定した。結果を表1に記す。

【0022】実施例2

シリカ粒子に対し実施例1と同様に同じ操作でカテキンの3wt%で処理をしたTN3を5kgほど作った。この中より100gづつ分けてブドウ糖を0.4、0.7、1.5、2.0、3.0、4.0wt%を加え、更にカップリング剤は2wt%に固定して処理を行った。便宜上これをKNAS0.4、KNAS0.7、TNAS1.5、KNAS2.0、KNAS3.0、KNAS4.0、と呼ぶ。これを実施例1と同様にしてIZOT衝撃強度を測定した結果を表1に併せて記載する。このようにシランカップリング剤処理をしたものはIZOT衝撃強度の低下が少ない。

【0023】比較例3

実施例2で行っていなかった0.2並びに4.5wt%のブドウ糖を加えたもの以外は全く同様の処理を行い、IZOT衝撃強度を測定したところ、表1のようになった。このようにブドウ糖の量が少ない場合にはIZOT衝撃強度は比較的小さく、また多くてもあまり効果が得られない。

【0024】実施例3

実施例1の中でPCをPBT樹脂(ポリプラスチック(株)製ジュラネックス3200)、PET((株)クラレ製クラベット1030)、PC/ABSアロイ(宇部サイコン(株)製ウベロイCX10A)、PBT/ABS(ダイセル化学工業(株)製ノバロイ-B、B1500)に変えた以外は全く同様に行った。結果を表1に併せて記載する。

【0025】比較例4

実施例3で用いられたそれぞれの樹脂を、何も添加せずにそのまま実施例1と同様に成形を繰り返しIZOT衝撃強度を測定した。結果を表1に併せて記載する。このように、無添加のものはIZOT衝撃強度が低下していることがよく分かる。

【0026】

【表1】

表-1 実施例と比較例の結果

		I Z O T 衝撃強度 Kgfc _m /cm	分子量 M _n	分子量 M _w	分散性 M _w /M _n
実施例 1		50	22,500	50,000	2.22
比較例 1		29	19,100	45,800	2.40
比較例 2		10	22,300	49,500	2.22
実施例 2	KNA 0.4	41	—	—	—
	KNA 0.7	43			
	KNA 1.5	45			
	KNA 2.0	49			
	KNA 3.0	50			
	KNA 4.0	49			
比較例 3	0.2 wt%	35	—	—	—
	4.5 wt%	43			
実施例 3	PC/ABS	47	—	—	—
	PBT	6			
	PET	7			
	PBT/ABS	2			
比較例 4	PC/ABS	22	—	—	—
	PBT	1			
	PET	2			
	PBT/ABS	1			
実施例 4		49	—	—	—
実施例 5		49	—	—	—
実施例 6		40	—	—	—

実施例 4

実施例 1 でブドウ糖の代わりに砂糖（市販グラニュー糖）を用いた以外は実施例 1 と全く同様に行った。結果は I Z O T 衝撃強度で 49 k g f c m / c m を得た。

【0027】実施例 5

実施例 1 でブドウ糖に替えてサボニン（和光純薬工業（株）製 茶の実製）を用いた以外は実施例 1 と全く同様に行った。結果は I Z O T 衝撃強度で 49 k g f c m / c m を得た。

【0028】実施例 6

実施例 1 でブドウ糖に替えてデキストリン（和光純薬工業（株）製 化学用）を用いた以外は全く実施例 1 と同様に行った。結果は I Z O T 衝撃強度で 40 k g f c m / c m を得た。

【0029】

【発明の効果】上記の実施例及び比較例で示されたように無機粒子の表面をカテキン処理しただけのものは熱可塑性樹脂の加熱、溶融時の分子量の低下を抑制するがカップリング剤処理を重ねて行うことにより、I Z O T 衝

* 撃強度の低下も抑制することができ、更にその間に糖類を入れることにより、更に I Z O T 衝撃強度の低下を小さくすることができる。従って本発明の樹脂添加剤は、PC、PBT、PET などの熱可塑性樹脂の加熱、溶融時の分子量低下を抑制すると同時に I Z O T 衝撃強度の低下も小さくできる効果を有する。

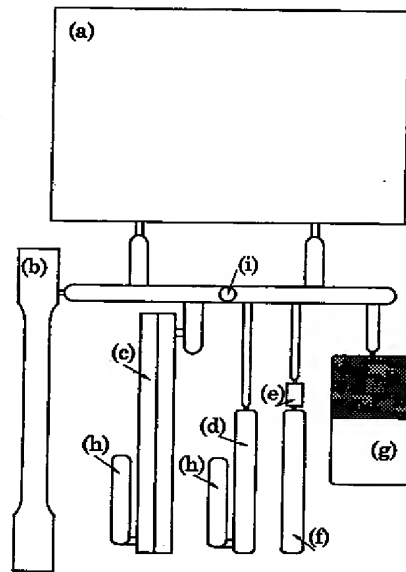
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例で用いられた射出形成品で、各種試験片の共取り品である。

【符号の説明】

- (a) 落錘試験板
- (b) 引張試験片
- (c) 熱変形温度試験片
- (d) I Z O T 衝撃強度試験片
- (e) 圧縮試験片
- (f) 曲げ強度試験片
- (g) 色見本板
- (h) 樹脂溜り
- (i) 溶融樹脂の導入口

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年11月2日(1999.11.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【発明が解決しようとする課題】樹脂材料、特にPC、PBT、PETの各樹脂は熱熔融における熱分解による分子量の低下が激しく、このため各成形工程で加えられる熱や、混練時のせん断応力によって分子量が著しく低下していた。従って、製品のリサイクルはもちろんのこと、成形時に発生するスプール、ランナーのリサイクルは困難であった。また、本発明者らの研究によれば、カテキンによって表面処理された無機粒子を前述のような樹脂に添加することによって加熱、熔融時の樹脂の分子量低下を抑制することはできたが、IZOD衝撃強度は低下するという課題があった。本発明は無機粒子の表面をカテキン溶液に接触せしめて処理しかつその上から糖類で表面処理し、更にカップリング剤で処理して多層の表面処理を行うことによって、カテキンによる樹脂の熱安定化と糖類による、衝撃応力の緩和を図り、次にカップリング剤によって無機粒子とマトリックス樹脂との結合を強固にして樹脂の劣化防止とIZOD衝撃強度低下防止を同時に果たす樹脂添加剤を提供することを目的とする。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】本発明者らは、無機粒子をカテキンによって表面処理し、これを更に糖類で表面処理後カップリング剤で更に表面処理することによって得られた樹脂添加剤を熱可塑性樹脂に添加することにより該樹脂の加熱、熔融時の分子量低下を抑制し、かつIZOD衝撃強度の低下を防止できることを見出し本発明を完成した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】カテキンによって表面処理された無機粒子は表面にカテキンの分子が強固に付着している。一方、樹脂が熱分解する場合ラジカル分子を発生させるが、このラジカル分子を安定分子に変化させれば樹脂の分解を抑制できる。カテキンは多くの水酸基を持ち、この水酸基が樹脂の分解によって発生するラジカルを補足する。しかし無機粒子の表面に強固に付着したカテキンの外側にも水酸基が数多く並んでいると考えられ、その結果、カテキンで表面処理された無機粒子はマトリックス樹脂と濡れ性があまりないと考えられる。そのため、樹脂と無機粒子が強固に結合しないことになる。従ってIZO

D衝撃強度はもとの樹脂本来の値よりも大きく低下することになる。これをカテキンと糖類によって表面処理された無機粒子をカップリング剤によってマトリックス樹脂と強固に接合することにより、樹脂の安定化とIZOD衝撃強度の低下を抑制するという2つのことが可能になると思われる。一方、糖類がカテキンと、カップリング剤層の間にあることにより、樹脂に加わる応力を分散する、いわゆるクッションの役割を果たすことにより、大きなIZOD衝撃強度を得ることができる。しかし本発明はかかる理由によって制約されるものではない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】このようにして得られたカテキン処理された無機粒子は熱可塑性樹脂の加熱、熔融時の分子量低下を抑制し、更にその上より糖類、更にカップリング剤によって処理された無機粒子は、前述のように樹脂の分子量低下を抑制するだけでなく、IZOD衝撃強度の低下も抑制し得る樹脂添加剤となる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】実施例1

300mlビーカーに純水200mlを取り、これにカテキン（富士化学工業（株）製局方カテキン）を3g溶解した。これにシリカ粉末（Unimin Speciality Minerals Inc.製IMSIL A-25；平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ ）を100g投入した。カテキンの量は、この場合、表面処理シリカ粒子に対して3wt%に当たる。これをガラス棒で10分間撹拌した。さらにブッフナーロートを用いて吸引ろ過し、乾燥機（大和科学（株）製D-30型）にて 60°C 24hr乾燥しこれを便宜上KN3と呼ぶ。純水200mlに2gのブドウ糖（和光純薬工業（株）製 試薬特級）を溶解し、KN3を加え、ガラス棒で10分撹拌し、ブッフナーロートでろ過し、同様に 60°C 24hr乾燥した。これをKNA3と呼ぶ。次に全く同様にしてさらにキシレン200mlに2gのシランカップリング剤（信越化学工業（株）製KBM503）を加え、軽く溶解したものの中にKNA3を加えた。ガラス棒で10分撹拌後同様にブッフナーロートでろ過し、同様に乾燥機にて 60°C 1hr乾燥しキシレンのにおいがなくなことを確認した。これをPC樹脂（帝人化成（株）製パンライトL-1250、 M_n ；24700、 M_w ；60800、 M_w/M_n ；2.46、IZOD衝撃強度； $66\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ）10kgに加え紙袋の中で混合したところ、多少袋の底の方で粉とペレ

ットが別れたところがあったが、概ねペレットをまぶすような状態で混合することができた。この樹脂を射出成形機（東芝機械IS-170型）のホッパーに全量投入し、ノズル温度 280°C 、射出圧 $995\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、保圧 $595\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、射出時間、1.61sec、保圧時間21.4secで各種試験片が共取り可能な金型を用いて成形して各種試験片を製造した。IZOD衝撃試験片はJIS K 7110、引張り強度試験片はJIS K 7113、曲げ強度試験片はJIS K 7203に準拠しており、更に $2.5\text{mm}\times 127\text{mm}\times 254\text{mm}$ の平板が同時に成形できる金型を用いて成形した。この時の成形品を図1に示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】同成形条件でPC材料の100%のリサイクルを試み、成形した試験片を総て粉碎機（日水化工（株）FNSK-15D 1.5kW）を用いて粉碎した。粉碎された樹脂は再度、除湿乾燥機（（株）カワタ製DR-30Z型）、及び温調機（（株）加藤理器製作所製DN2-20-3型）を用いて 110°C 、4hr乾燥し、同条件で射出成形を4回繰り返した。IZOD衝撃試験片を東洋精機製作所（株）製JISLD型IZOD試験機を用いVノッチは同社製B3515型にてVノッチを入れた。このようにして衝撃強度を求めたところ $50\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ であった。更に、この試験片の一部を採取し、これを共栓付き三角フラスコにテトラヒドロフラン（THF）溶媒と共に入れ、この複合系を0.05wt%の濃度となる様に調整後、室内に一昼夜放置して複合系を溶解した。これを、マイクロフィルター（倉敷紡績（株）製、GLクロマトディスク13N、非水系）を用いてシリカ粒子をろ過・除去し、PC分子量測定試料とした。平均分子量の測定は、あらかじめ標準ポリスチレン（PRESSURE CHEMICAL Co.製Standard PS, $M_w/M_n=1.06$ ）をTHF溶媒に試料と同濃度で溶解し、分子量とカラム排出時間の検量線から相対的に換算して求めた。結果を表1に記載した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】比較例1

なにも入れないPCを用いて射出成形した以外は実施例1と同条件でIZOD衝撃強度を測定した。結果を表1に併せて記載した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】比較例2

実施例1で、カテキン処理を行っただけのものに替えた以外は、実施例1と全く同様にしてIZOD衝撃強度及び分子量を測定した。結果を表1に記す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】実施例2

シリカ粒子に対し実施例1と同様に同じ操作でカテキンの3wt%で処理をしたKN3を5kgほど作った。この中より100gずつ分けてブドウ糖を0.4、0.7、1.5、2.0、3.0、4.0wt%を加え、更にカップリング剤は2wt%に固定して処理を行った。便宜上これをKNAS0.4、KNAS0.7、KNAS1.5、KNAS2.0、KNAS3.0、KNAS4.0、と呼ぶ。これを実施例1と同様にしてIZOD衝撃強度を測定した結果を表1に併せて記載する。このようにシランカップリング剤処理をしたものはIZOD衝撃強度の低下が少ない。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】比較例3

実施例2で行っていなかった0.2並びに4.5wt%のブドウ糖を加えたもの以外は全く同様の処理を行い、IZOD衝撃強度を測定したところ、表1のようになった。このようにブドウ糖の量が少ない場合にはIZOD衝撃強度は比較的小さく、また多くてもあまり効果が得られない。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】比較例4

実施例3で用いられたそれぞれの樹脂を、何も添加せずにそのまま実施例1と同様に成形を繰り返しIZOD衝撃強度を測定した。結果を表1に併せて記載する。このように、無添加のものはIZOD衝撃強度が低下していることがよく分かる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

【表1】

表-1 実施例と比較例の結果

		I Z O D 衝撃強度 Kgfcm/cm	分子量 Mn	分子量 Mw	分散性 Mw/Mn
実施例 1		50	22,500	50,000	2.22
比較例 1		29	19,100	45,800	2.40
比較例 2		10	22,300	49,500	2.22
実施例 2	KNAS 0.4	41	—	—	—
	KNAS 0.7	43			
	KNAS 1.5	45			
	KNAS 2.0	49			
	KNAS 3.0	50			
	KNAS 4.0	49			
比較例 3	0.2 wt%	35	—	—	—
	4.5 wt%	43			
実施例 3	PC/ABS	47	—	—	—
	PBT	6			
	PET	7			
	PBT/ABS	2			
比較例 4	PC/ABS	22	—	—	—
	PBT	1			
	PET	2			
	PBT/ABS	1			
実施例 4		49	—	—	—
実施例 5		49	—	—	—
実施例 6		40	—	—	—

実施例 4

実施例 1 でブドウ糖の代わりに砂糖（市販グラニュー糖）を用いた以外は実施例 1 と全く同様に行った。結果は I Z O D 衝撃強度で 49 k g f c m / c m を得た。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】実施例 5

実施例 1 でブドウ糖に替えてサポニン（和光純薬工業（株）製 茶の実製）を用いた以外は実施例 1 と全く同様に行った。結果は I Z O D 衝撃強度で 49 k g f c m / c m を得た。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例 6

実施例 1 でブドウ糖に替えてデキストリン（和光純薬工業（株）製 化学用）を用いた以外は全く実施例 1 と同様に行った。結果は I Z O D 衝撃強度で 40 k g f c m

/ c m を得た。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【発明の効果】上記の実施例及び比較例で示されたように無機粒子の表面をカテキン処理しただけのものは熱可塑性樹脂の加熱、熔融時の分子量の低下を抑制するがカップリング剤処理を重ねて行うことにより、I Z O D 衝撃強度の低下も抑制することができ、更にその間に糖類を入れることにより、更に I Z O D 衝撃強度の低下を小さくすることができる。従って本発明の樹脂添加剤は、PC、PBT、PET などの熱可塑性樹脂の加熱、熔融時の分子量低下を抑制すると同時に I Z O D 衝撃強度の低下も小さくできる効果を有する。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例で用いられた射出形成品で、各種試験片の共取り品である。

【符号の説明】

(a) 落錘試験板

(b) 引張試験片

(c) 熱変形温度試験片

(d) I Z O D 衝撃強度試験片

(e) 圧縮試験片

(f) 曲げ強度試験片

(g) 色見本板

(h) 樹脂溜り

(i) 熔融樹脂の導入口

【手続補正書】

【提出日】平成 1 2 年 2 月 2 日 (2 0 0 0 . 2 . 2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 5】 無機粒子がシリカ、アルミナ、ケイ酸塩、アルミン酸塩及びガラスから選択されるものであることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂添加剤。